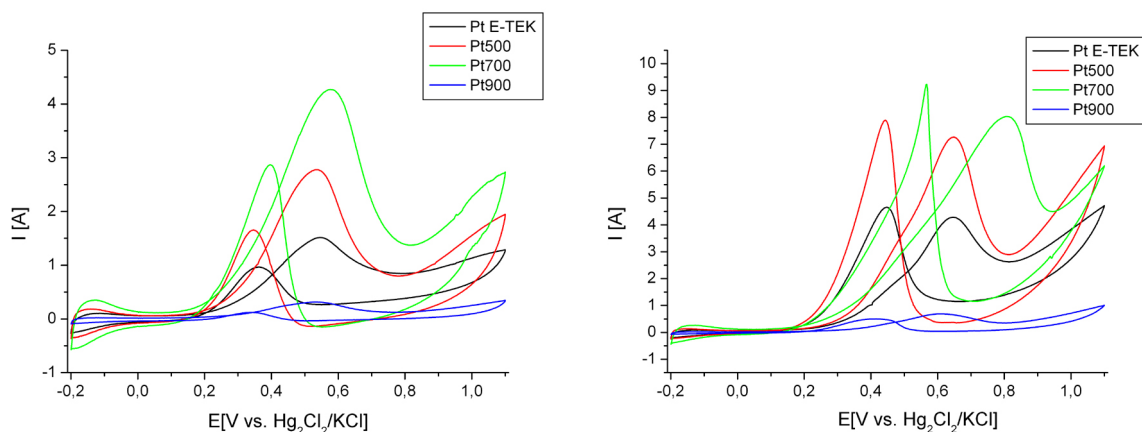


6.4.3 Elektrochemische Untersuchungen

Zyklische Voltametriemessungen

Vor den Untersuchungen der Mischungen mit verschiedenen Partikelgrößen wurde zunächst reines Platin, das bei verschiedenen Temperaturen behandelt wurde, untersucht. Die Messungen der bei verschiedenen Temperaturen getemperten Platin-Katalysatoren werden in Abbildung 6.30 verglichen.



a. 0.1 M Methanol in 0.1 M HClO_4

b. 1 M Methanol in 0.1 M HClO_4

Abbildung 6.30: Vergleich der zyklischen Voltametriemessungen der bei verschiedenen Temperaturen getemperten Pt-Katalysatoren mit 0.1 M Methanol und 1 M Methanol in 0.1 M HClO_4 als Elektrolyt

Aus diesen Diagrammen wurden die Onsetpotentiale für die Pt E-TEK Katalysatoren mit verschiedenen Partikelgrößen bestimmt (s. Abbildung 6.31). Diese wurden mit dem unbehandelten Pt E-TEK Katalysator verglichen.

Wie erwartet, nehmen die Onsetpotentiale mit zunehmendem Methanolgehalt zu. Das Verhältnis zwischen den mit 0.1 M Methanol und den mit 1 M Methanol ermittelten Onsetpotentialen ist unabhängig von der Partikelgröße (zwischen 70 und 75 %).

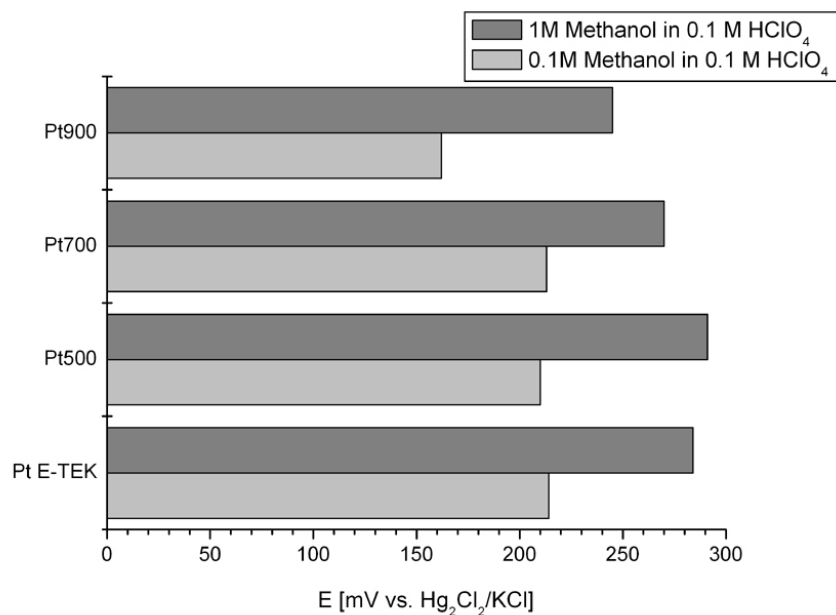


Abbildung 6.31: Onsetpotentiale des bei verschiedenen Temperaturen getemperten kommerziellen Pt-Katalysators

Die Absolutwerte jedoch sinken mit steigender Partikelgröße.

Aus den Kurven in Abbildung 6.30 wurden die Stromstärken ermittelt, die bei $E = 550$ mV vs. NHE auftreten (s. Tabelle 6.20). Pt900 zeigt zwar die niedrigsten Onsetpotentiale, allerdings auch die geringsten Stromstärken.

Probe	i [A]	i_{spez} [mA·g/m ²]	i [A]	i_{spez} [mA·g/m ²]
	0.1 M	0.1 M	1 M	1 M
Pt E-TEK	0.4813	2.83	0.6049	3.55
Pt500	0.7989	7.75	0.8750	8.50
Pt700	0.9587	9.49	1.324	13.1
Pt900	0.0841	0.80	0.0841	0.80

Tabelle 6.20: Stromstärken bei $E = 550$ mV vs. NHE für die Pt-Katalysatoren, die bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden

Die auf die spezifischen Oberflächen normierten Stromstärken steigen mit zunehmendem Methanolgehalt. Außer bei der Probe Pt900 werden größere katalytische Aktivitäten mit zunehmender Platinpartikelgröße beobachtet.

Anschließend wurden die Mischungen aus verschiedenen Partikelgrößen mittels zyklischer Voltammetrie untersucht. Die ermittelten Kurven für die verschiedenen Mischkatalysatoren sind in Abbildung 6.32 dargestellt.

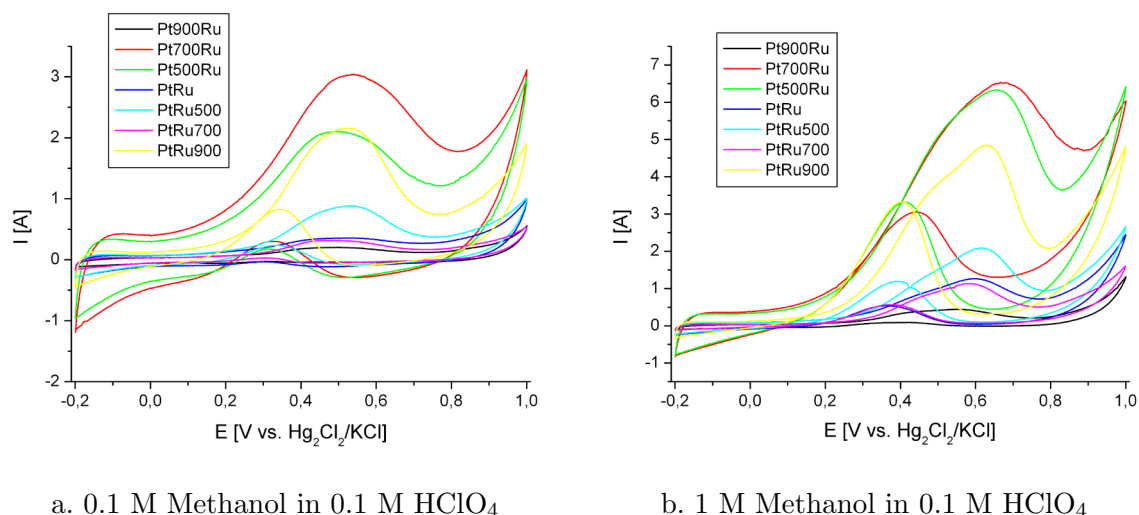


Abbildung 6.32: Vergleich der zyklischen Voltammetriemessungen der Mischkatalysatoren mit verschiedenen Partikelgrößen bei 0.1 M Methanol und 1 M Methanol in 0.1 M HClO₄ als Elektrolyten

Aus diesen Diagrammen wurden die Onsetpotentiale bestimmt, die in Abbildung 6.33 zu finden sind. Zum Vergleich sind auch die Onsetpotentiale der Pt- und Pt/Ru-Katalysatoren von E-TEK in dieser Abbildung dargestellt.

Für 0.1 M Methanol in 0.1 M HClO₄ zeigt der kommerzielle PtRu-Katalysator von E-TEK die höchste Aktivität, gefolgt von der PtRu- und Pt500Ru-Mischung. Dagegen scheint die PtRu- und Pt900Ru-Probe für 1 M Methanol in 0.1 M HClO₄ gut geeignet zu sein. Die Proben mit den größeren Platinpartikeln zeigen kleinere Onsetpotentiale als die Proben mit größeren Ruthenium-Partikeln. Alle Mischkatalysatoren zeigen kleinere Onsetpotentiale als der reine Pt E-TEK Katalysator. Dies zeigt den cokatalytischen Effekt des Rutheniums, der auch für unlegierte Systeme auftritt, wie aus den erhaltenen Ergebnissen ersichtlich ist.

Aus den Kurven wurden außerdem die Stromstärken ermittelt, die bei $E = 550 \text{ mV vs. NHE}$ auftreten. Diese sind in Tabelle 6.21 für die verschiedenen Misch-Katalysatoren aufgeführt. Die auf die spezifischen Oberflächen normierten Stromstärken steigen mit zunehmendem

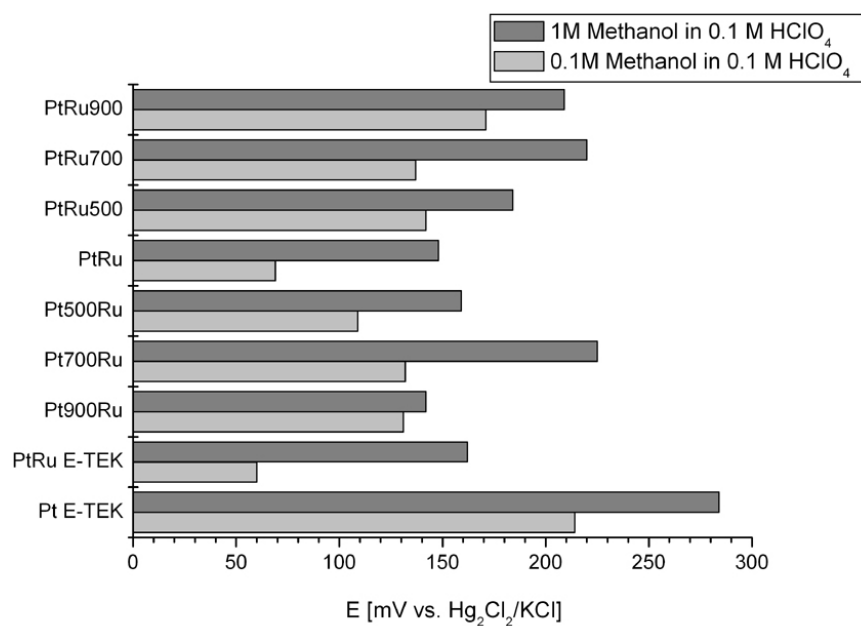


Abbildung 6.33: Onsetpotentiale für die verschiedenen Mischkatalysatoren

Probe	i [A]	i _{spez} [mA·g/m ²]	i [A]	i _{spez} [mA·g/m ²]
	0.1 M	0.1 M	1 M	1 M
Pt E-TEK	0.4813	2.83	0.6049	3.55
Pt/Ru E-TEK	0.3556	2.09	1.3571	7.98
Pt900Ru	0.0590	0.56	0.1496	1.41
Pt700Ru	1.3373	9.83	1.9355	14.2
Pt500Ru	1.0320	7.59	1.8976	13.95
PtRu	0.1217	0.89	0.3348	2.46
PtRu500	0.2910	2.69	0.4279	3.96
PtRu700	0.1042	0.75	0.2480	1.78
PtRu900	0.9342	6.27	1.4590	9.79

Tabelle 6.21: Stromstärken bei E = 550 mV vs. NHE für die Mischkatalysatoren mit verschiedenen Partikelgrößen

Methanolgehalt. Die Mischung aus Pt E-TEK und Ru E-TEK zeigt kleinere Aktivitäten als der Pt E-TEK Katalysator. Die Pt700Ru, Pt500Ru und PtRu900 Katalysatoren zeigen höhere katalytische Aktivitäten als der Pt/Ru E-TEK Katalysator.

Brennstoffzellen-Messungen

Die in Tabelle 6.22 aufgeführten Katalysatoren wurden bei verschiedenen Betriebsarten (reiner Wasserstoff, 75 ppm CO, 150 ppm CO und 0.1 M Methanol) in der Brennstoffzelle getestet. Die berechneten Ergebnisse wurden auf die Wasserstoffkurve normiert (s. Abschnitt 5.4.2).

Probe	75 ppm CO i_{75} [%] @ 600 mV	150 ppm CO i_{150} [%] @ 600 mV	Methanol i_{CH_3OH} [%] @ 400 mV
Pt E-TEK	38	21	2
PtRu E-TEK	73	69	43
Pt500Ru	45	41	7
Pt700Ru	53	34	9
Pt900Ru	50	38	17
PtRu	51	40	8
PtRu500	35	21	4
PtRu700	33.	28	3
PtRu900	49	38	3

Tabelle 6.22: Ergebnisse der verschiedenen Misch-Katalysatoren beim Betrieb in einer Brennstoffzelle

Die Mischkatalysatoren zeigen bessere katalytische Aktivitäten als der kommerzielle Pt E-TEK Katalysator, weisen jedoch weitaus schlechtere katalytische Aktivitäten als der kommerzielle Pt/Ru E-TEK Katalysator auf. Die Proben mit größeren Platinpartikelgrößen weisen höhere Aktivitäten auf, als die Proben mit größeren Rutheniumpartikelgrößen. Zu bemerken ist, daß die Pt900Ru-Proben die besten Ergebnisse in beiden Betriebsarten der Brennstoffzelle vorweisen.

6.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für die Mischkatalysatoren mit verschiedenen Partikelgrößen

Nach der Einstellung der Partikelgröße durch entsprechende Temperaturbehandlungen wurden die Mischungen mit verschiedenen Partikelgrößen elektrochemisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die PtRu- und Pt900Ru-Proben die besten katalytischen Aktivitäten in beide Betriebsarten zeigen. Die Mischkatalysatoren weisen in allen Fällen kleinere Onsetpotentiale als der reine Pt-Katalysator von E-TEK auf. Die PtRu-Probe zeigt jedoch bei geringeren Methanolgehalten vergleichbare Ergebnisse wie die Pt/Ru-Probe von E-TEK. Die Proben mit größeren Platinpartikeln zeigen bessere katalytische Aktivitäten als die Proben mit größeren Rutheniumpartikeln. In der Brennstoffzelle zeigen die Mischkatalysatoren höhere katalytische Aktivitäten, als der kommerzielle Pt-Katalysator von E-TEK. Es konnte festgestellt werden, daß ein Zusatz von Ruthenium auch ohne Legierungsbildung Cokatalyse zeigt. Es wurden mit den kommerziellen Katalysatoren vergleichbare Ergebnisse erzielt.

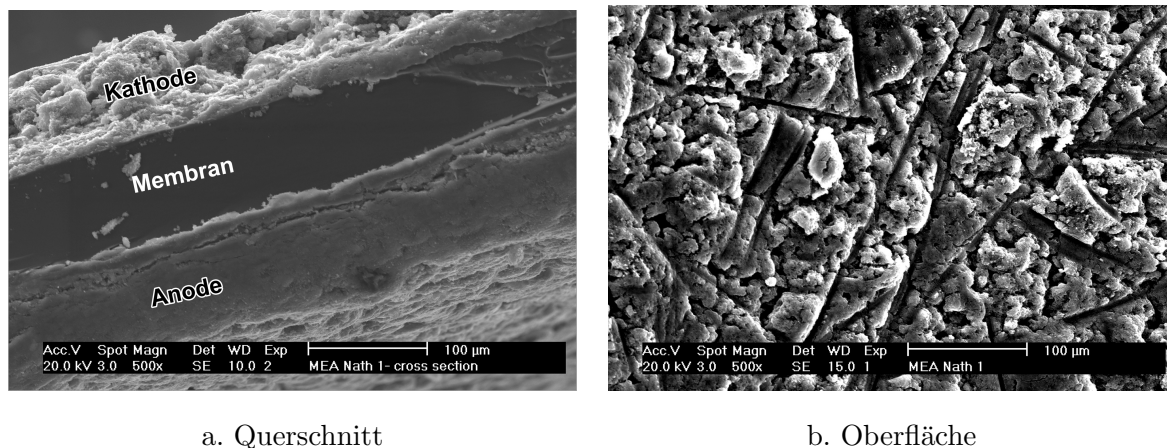
6.5 MEA Untersuchungen

Zum Verständnis der Vorgänge in einer PEMFC sind nicht nur Untersuchungen der Katalysatoren notwendig, vielmehr muß die gesamte MEA als Einheit betrachtet und untersucht werden. Durch die Untersuchung der MEA kann das Verhalten des Katalysators während des Betriebs näher verstanden werden. Aus REM-Aufnahmen wird ein Überblick des Querschnitts und der Oberfläche der MEA erhalten, während mit Hilfe von TEM-Aufnahmen die 3-Phasengrenze und die Diffusionskanäle genauer untersucht werden können.

6.5.1 REM-Messungen

Die MEA wurde für die REM-Untersuchungen wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben vorbereitet. Abbildung 6.34 zeigt REM-Aufnahmen einer MEA mit dem Pt-Katalysator von E-TEK auf der Kathodenseite und dem Pt/Ru-Katalysator von E-TEK auf der Anodenseite.

In Abbildung 6.34 a) ist ein Querschnitt der MEA dargestellt, wobei die Anode, die Membran und die Kathode deutlich zu erkennen sind. Die Dicke der Membran kann aus der



a. Querschnitt

b. Oberfläche

Abbildung 6.34: REM-Abbildungen der MEA

Aufnahme auf ca. $80\text{ }\mu\text{m}$ und die Dicke der beiden Katalysator-Schichten ebenfalls auf ca. $80\text{ }\mu\text{m}$ geschätzt werden. Abbildung 6.34 b) zeigt einen Ausschnitt der Katalysatorseite von der Anode. Hier sind nur die Ruß-Partikel abgebildet, da die Katalysator-Partikel aufgrund der unzureichenden Auflösung des REMs nicht abgebildet werden können.

6.5.2 TEM- und EELS-Messungen

Nach der aufwendigen Probenpräparation, die in Abschnitt 5.3.2 beschrieben ist, wurde die Probe im Transmissionselektronenmikroskop untersucht.

Abbildung 6.35 a) zeigt den MEA-Querschnitt. Es sind darauf die Membran und eine Gasdiffusionselektrode zu sehen. Deutlich sichtbar sind auch die Kanäle in der Elektrode, durch die die Gase während des Brennstoffzellenbetriebs hindurch diffundieren.

Aus der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 6.35 b) wurden Netzebenenabstände von $2.311\text{ }\text{\AA}$ bestimmt, die denen von Platin (200) entsprechen.

Der Kontrast der Membran ist allerdings sehr schwach. Deswegen wurde versucht, die Membran mittels Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie zu charakterisieren. Ein charakteristisches Element, das in der Membran vorhanden ist, ist das Fluor. Deswegen wurden EELS Spektren der Fluor K-Kante bei 686 eV an verschiedenen Stellen der Probe aufgenommen. Abbildung 6.36 zeigt zwei Spektren, in denen einmal Fluor vorhanden ist und einmal nicht.